

OCTROOIRAAD



NEDERLAND

PRIJS f 2,50

Ter inzage gelegde

Octrooiaanvraag No. 6 6 1 2 3 2 3

Klasse. 57 b 10.

Int. Cl. G 03 c.

Indieningsdatum: 1 september 1966, Datum van ter inzagelegging: 8 maart 1967.  
9 uur 59 min.

De hierna volgende tekst is een afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en tekening(en), zoals deze op bovengenoemde datum werden ingediend.

Aanvrager: Horizons Incorporated, te Cleveland, Ohio, Ver. Staten van Amerika

Gemachtigde: Octrooibureau Los en Stigter (Ir. N.A. Stigter e.a.).

Ingeroepen recht van voorrang: 7 september 1965, Ver. Staten van Amerika, onder nr. 485.535.

Korte aanduiding: Werkwijze voor het vervaardigen van een zilvervrij lichtgevoelig materiaal, lichtgevoelig materiaal verkregen volgens deze werkwijze, werkwijze voor het vervaardigen van gekleurde fotografische afdrukken en afdrukken, verkregen volgens deze werkwijze.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van een zilvervrij lichtgevoelig materiaal, op een lichtgevoelig materiaal verkregen volgens deze werkwijze, alsmede op een werkwijze voor het vervaardigen van gekleurde fotografische afdrukken en op afdrukken, verkregen volgens deze werkwijze.

In het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een zilvervrij fotografisch systeem, dat zowel voor ultraviolet als voor zichtbaar licht gevoelig is en dat zowel direkt tot afbeelding kan komen, dus zonder ontwikkeling, dan wel een semi-latent beeld kan vormen, dat kan worden ontwikkeld door toepassing van infrarode energie en kan worden gefixeerd door verhitting of wassen met een oplosmiddel.

Het doel van de uitvinding is een dergelijk systeem te verschaffen met een voldoende grote fotografische snelheid, zodat

66 1 2 3 2 3

Best Available Copy

een camera kan worden gebruikt voor het maken van foto's in een in dit verband in aanmerking komende tijd.

De tot nog toe bekende mengsels van dit type kunnen fotografisch als betrekkelijk langzaam worden aangeduid. Zo beschrijven de Nederlandse octrooiaanvragen 247.413, 256.138, 256.340, 259.794, 259.795 en 263.797 verschillende dergelijke mengsels. In deze groep vereisen de materialen belichtingstijden van 5 - 25 seconden met een 275 watt G.E. hoogtezon van het reflectortype op een afstand van 25 cm, vóór een gekleurd beeld met dichtheid 1 wordt verkregen.

Fotografisch gesproken zijn de in het Amerikaanse octrooschrift 3.102.810 beschreven samenstellingen iets sneller dan die van de voorafgaande octrooiaanvragen. Op een afstand van 25 cm be- licht met eenzelfde hoogtezon als hierboven vereisen deze produkten echter toch nog 5 - 20 seconden voor het bereiken van een dichtheid 1. Wel konden bij kortere belichtingstijden van bijvoorbeeld 0,5 seconde volgens de voorbeelden beelden worden verkregen, doch de dichtheid hiervan was veel minder dan 1 en in geen geval werd onder deze lichtbron een beeld verkregen bij kortere belichtingstijden dan 0,5 seconde.

Volgens de uitvinding wordt een werkwijze verschaft voor het vervaardigen van een zilvervrij lichtgevoelig materiaal, dat direkt tot afbeelding komt of een semi-latent beeld vormt, hetwelk door belichting met infrarode stralen kan worden ontwikkeld en door verhitting of wassen met een oplosmiddel kan worden gefixeerd, met het kenmerk, dat men een mengsel bereidt van (a) een fotolytisch actieve organische halogeenvverbinding met de algemene formule  $A - C = X_3$ , waarin A waterstof, chloor, broom, jodium, alkyl, aryl, of aroyl, en X een chloor, broom of jodiumatoom voorstelt, (b) tenminste één kleurstofbasis geconjugeerd kleurstoftussenprodukt of heterocyclische verbinding met een voor de aanhechting van een methaankoolstofatoom reactieve plaats of een mengsel van deze ver- bindingen, en (c) tenminste één leuco- of carbinolbase van een tri- arylmethaanverbinding met in tenminste één van de arylgroepen een substituent, welke het elektrofiële karakter van de arylgroep ver- sterkt, en dit mengsel aanbrengt op of vermengt met een drager.

De volgens de uitvinding verkregen samenstellingen leveren een dichtheid 1,0 bij belichtingstijden, die tenminste één grootteorde kleiner zijn dan beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.102.810. Voor alle boven gedefinieerde systemen geven belichtingstijden van niet meer dan 0,1 seconde reeds een dichtheid van 1,0 en in vele gevallen wordt diezelfde dichtheid reeds bereikt bij een honderdste seconde. Voorbeeld 1 van het Amerikaanse octrooischrift 3.102.810 geeft aan dat 30 seconden nodig zijn om goede beelden te geven met F 4,5 in helder zonlicht, terwijl voorbeeld 2 aangeeft, dat hiervoor onder dezelfde voorwaarden 6 minuten nodig zijn. De samenstellingen verkregen volgens de uitvinding leveren in een camera met F 4,5 in helder zonlicht bij 1 seconde belichting reeds goede beelden en in sommige gevallen leveren belichtingstijden van 0,1 seconde reeds beelden met dezelfde dichtheid. Derhalve zijn de nieuwe samenstellingen fotografisch gesproken een factor 30 - 100 sneller dan de in het Amerikaanse octrooischrift 3.102.810 beschrevene.

Het panchromatische fotosysteem volgens deze uitvinding is gekarakteriseerd door een toegenomen snelheid, welke te danken is aan het synergistische effect, verkregen door gebruik van een combinatie van (1) kleurstofbases of secundaire of tertiaire aryl-, heterocyclische-, of aryl-heterocyclische, op de para-plaats ongesubstitueerde aminen, of met componenten, die een reactieve plaats bezitten voor aanhechting van een methaankoolstofatoom, of een mengsel hiervan, met (2) leuco- of carbinolbasen van triarylmethaankleurstoffen, zowel gesubstitueerd als van eenvoudig karakter, waarin tenminste één van de aryl- of gesubstitueerde arylgroepen speciaal is behandeld teneinde het elektrofiele karakter ervan sterk te verhogen, in fotosystemen, welke organische halogeenvverbindingen bevatten, die bij belichting met straling van een geschikte golflengte vrije radicalen vormen. Bovendien bevat het fotosysteem een geschikt basismateriaal, waarin het lichtgevoelige materiaal en de synergistisch werkende middelen zijn gedispergeerd of waarop het kan zijn uitgespreid in de vorm van een dunne film of deklaag, welke deklaag al dan niet een plastisch bindmiddel kan bevatten.

Hoewel bruikbare resultaten kunnen worden verkregen met dragers, zoals papier, bekleed papier, nitrocellulose, cellulose-acetaat, polyvinylacetaat, ethylcellulose, methylcellulose, carboxymethylcellulose, polystyreen en dergelijke, is de voorkeursdrager, welke de maximale fotografische snelheid geeft, die, waarin de normaal voor waterstofs substitutie of -onttrekking beschikbare plaatsen geblokkeerd zijn door een andere substituent, bij voorkeur door chloor. Dragere, waaraan men boven de zuurstofhoudende dragere als de cellulosederivaten de voorkeur geeft, zijn bijvoorbeeld polystyreen, polyvinylchloride, polyvinylideenchloride en copolymeren van vinylchloride en vinylideenchloride.

Tengevolge van de brede verscheidenheid van beschikbare kleurstofbases, leucoverbindingen en secundaire en tertiaire aminen is het mogelijk verschillende eenheden uit te zoeken welke gevoeligheden vertonen, die het nabije ultraviolette en het zichtbare spectrum overdekken.

Evenals bij de systemen van het Amerikaanse octrooischrift 3.102.810 bestaat er een scherp verschil in oplosbaarheid tussen belichte en onbelichte plekken tengevolge van belichting met of zonder opvolgend ontwikkelen door toevoeren van infrarode energie. Hoewel dit feit van bijzonder belang is voor het verwijderen van eventuele restkleuring afkomstig van het origineel, welke het effect van het tot afbeelding komen kan versluieren, is het feit dat deze oplosbaarheidsverschillen kunnen worden gebruikt voor het fixeren en stabiliseren van het zichtbare beeld nog belangrijker, zelfs ondanks het feit, dat in de meeste gevallen een fixeren door eenvoudig verhitten mogelijk is.

.Verder kan door een oplosmiddel-extractie als beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.102.810 partij worden getrokken van het verschil in oplosbaarheid en is met name een differentiëring aanwezig in hydrofiel en hydrofoob, afhankelijk van al of niet belicht zijn van de plek. Het ontwikkelde kleurbeeld blijkt een ionen-karakter te bezitten en vertoont hydrofiële eigenschappen. Het is gewoonlijk onoplosbaar in niet-polaire oplosmiddelen. Het niet belichte kleurstofuitgangsprодукt daarentegen, hetzij tussenprодукt,

hetzij kleurstofbase, is zelfs bij aanwezigheid van de organische halogeenverbinding een covalente, niet ionogene verbinding, die oplosbaar is in een verscheidenheid van organische oplosmiddelen en de neiging tot een hydrofoob karakter bezit. Zulke hydrofobe eigenschappen kunnen worden versterkt door het fotosysteem aan te brengen op een hydrofobe basis, en derhalve kan het systeem worden gebruikt als uitgangspunt voor foto-etswerkwijzen en als middel voor het vervaardigen van een lithografische plaat.

Een ander aspect van de uitvinding ligt nog in het verschaffen van een zilvervrij fotografisch systeem, dat kan worden gebruikt voor de vervaardiging van een kantoorkopie langs reflexografische weg door een juiste combinatie van (1) ultraviolet en/of zichtbaar licht, en (2) infrarood licht op de wijze zoals hieronder zal worden beschreven.

#### A. De organische halogeenverbinding

Geschikte halogeenverbindingen zijn diegenen, die bij belichting met een geschikte dosis straling halogeen vrije radicalen vormen, en kunnen worden voorgesteld door de algemene formule  $A - C \equiv X_3$ , waarin A een waterstof, chloor, broom of jodiumatoom of een al dan niet gesubstitueerde alkyl-, aryl- of aroylgroep is en iedere X een chloor, broom of jodiumatoom voorstelt.

De volgende verbindingen zijn geschikt gebleken: koolstoftetrabromide  $CBr_4$ , bromoform  $HCBBr_3$ , hexabroomethaan  $C_2Br_6$ ,  $\alpha, \alpha, \alpha$ -benzotribromide  $C_6H_5CBr_3$ , pentabroomethaan  $C_2HBr_5$ ,  $\alpha, \alpha, \alpha$ -tribroomacetofenon  $C_6H_5COCBr_3$ , jodoform  $CHI_3$ , hexachloorethaan  $C_2Cl_6$ , en  $\alpha, \alpha, \alpha$ -trichlooraceetamide  $CCl_3CONH_2$ . Al deze verbindingen leveren een halogeen vrij radicaal op wanneer onder invloed van belichting de binding wordt verbroken tussen een halogeenatoom en een meerdere halogeenatomen dragend koolstofatoom. Aan koolstoftetrabromide en  $\alpha, \alpha, \alpha$ -tribroomacetofenon wordt de voorkeur gegeven, omdat beiden gemakkelijk in de vereiste zuiverheid kunnen worden bereid.

B. De kleurstofbases, secundaire en tertiaire cyclische aminen met een vrije para-plaats op een arylkern of met een andere substituent, welke een voor aanhechting van een methaankoolstofatoom reactieve plaats heeft.

Van de verschillende groepen kleurstofbases, kleurstof-  
 uitgangsubprodukten of geconjugeerde kleurstoftussenprodukten, die  
 één van de synergisten vormen in het onderhavige fotosysteem, is  
 de eerste groep die van de styrylkleurstofbases en hun hogere vinyl-  
 homologen, zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift  
 3.095.303, waarvan de fotografische werking in een synergistisch  
 systeem is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.102.810.  
 Voor de verschillende typen styrylkleurstofbases wordt naar deze  
 beide octrooischriften verwezen.

De tweede groep omvat de cyaninekleurstofbases, zoals be-  
 schreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.100.703. Ze omvat alle  
 verschillende klassen cyaninekleurstoffen, zoals symmetrische en  
 asymmetrische monomethine cyaninen, carbocyaninen, dicarbocyaninen,  
 tricarbocyaninen, hemicyaninen, pyrrolocyaninen en azacyaninen.

Een verdere groep bruikbare bases zijn de verbindingen,  
 die verband houden met de styrylkleurstofbases en de vinylhomologen  
 daarvan, welke in de keten extra stikstof bevatten, zoals aangegeven  
 in kolom 7 van het Amerikaanse octrooischrift 3.102.810.

In de plaats van deze kleurstoffen kan verder een grote  
 verscheidenheid van kleurstoftussenprodukten worden gebruikt als  
 één van de synergisten in de uitvinding. Typische verbindingen zijn:  
 N,N-methylethylaniline, N,N-dimethylaniline, N,N-diethylaniline,  
 N,N-dimethyl 3-toluidine, acetamido-3 dimethylaniline, N-benzyl-2-  
 toluidine, fenyleendiamine-1,3, fenyl 1-naftylamine, ethyl 1-naftyl-  
 amine, fenylmethyl 1-naftylamine, 4-ethoxyfenyl 1-naftylamine,  
 4-tolyl 1-naftylamine, 1-2' dinaftylamine, ethoxy-3 methyl-4' di-  
 fenylamine, dimethylamino-4 difenylamine. Het zijn secundaire of  
 tertiaire carbocyclische arylaminen, welke een niet gesubstitueerd  
 of vrij ringkoolstofatoom bezitten op de para-plaats ten opzichte  
 van het ringkoolstofatoom, waaraan het aminestikstofatoom is ge-  
 bonden, dat wil zeggen verbindingen, welke kunnen worden voorgesteld  
 door de formule I van het formuleblad, waarin Ar een carbocyclische  
 kern als fenyl of naftyl voorstelt, waarvan het ten opzichte van  
 het stikstofatoom para-standige koolstofatoom niet is gesubstitueerd,  
 en Y en Z een waterstofatoom, of een al dan niet gesubstitueerde al-

kyl of arylgroep voorstellen. Derhalve kunnen deze aminen worden voorgesteld door de formules II en III van het formuleblad, waarin Y en Z de boven aangegeven betekenissen hebben en A eventuele substituenten voorstelt in de fenyl- of naftylkern op andere dan de met de pijlpunt aangeduide plaatsen.

Behalve de in het reeds genoemde Amerikaanse octrooischrift 3.102.810 beschreven heterocyclische verbindingen en/of kleurstofbases zijn nog een groot aantal andere verbindingen voor de uitvinding geschikt. Hiertoe behoren bijvoorbeeld: benzoflavine basis, formule IV; isorosinduline, formule V; rosinduline, formule VI; indool, formule VII; carbazool, formule VIII; N-vinylcarbazool, formule IX; B-carboline, formule X; chinoline, formule XI; acridine, formule XII; fenantridine (3:4-benzochinoline), formule XIII; chinoxaline (benzpyrazine), formule XIV; chinazoline (5:6-benzpyrimidine), formule XV; fenoxazine, formule XVI; fenothiazine (thiodifenylamine), formule XVII; carbazool indofenol, formule XVIII; leuocarbazool indofenol, formule XIX; carbazool thiazon, formule XX; carbazool oxazon, formule XXI; indigowit, formule XXII; 2-indool 2'-thionafteen indigowit, formule XXIII; 2,3'-indool indigowit, formule XXIV; 3-indool 2'-thionafteen indigowit, formule XXV; 4-[(1-ethyl-2(1H)-chinolylideen)methyl]chinoline, formule XXVI; 4-[2-methyl-3-(1-ethyl-2(1H)-chinolylideen)propenyl]chinoline, formule XXVII; 4-[1-cyaan-5-(3-methyl-2(3H)-benzothiazolylideen)-1,3-pentadienyl]chinoline, formule XXVIII; 4-[3-ethyl-2(3H)-benzothiazolylideen)methyl]chinoline, formule XXIX; 4-[2-(3-ethyl-2(3H)-benzothiazolylideenamino)vinyl]chinoline, formule XXX; 4-(1-ethyl-2(1H)-chinolylideenamino)chinoline, formule XXXI; 4-[(3-ethyl-2(3H)-benzoxazolylideen)-2-butenylideen]aminochinoline, formule XXXII; 4-[6-(3-ethyl-2(3H)-benzothiazolylideen)-2,4-hexadienylideen]aminochinoline, formule XXXIII; 4-(4-dimethylaminofenylimino)cyaanmethylchinoline, formule XXXIV; 4-(4-dimethylaminofenylazo)chinoline, formule XXXV; 4-(4-dimethylaminostyryl)chinoline, formule XXXVI; en 4-[4-(4-dimethylaminofenyl)-1,3-butadienyl]chinoline, formule XXXVII van het formuleblad. De aminen met formule I, II of III leveren in het algemeen een diepe kleur lopend van diep blauw tot diep violet. De een-

voudige, hierboven opgesomde, heterocyclische basen leveren in het algemeen een kleur tussen groen en blauw. De basen van het indigo-type leveren in het algemeen als kleur diep blauwzwart of groenzwart. Uit de eenvoudige heterocyclische bases kan een van rood naar blauw  
 5 variërende serie kleuren worden verkregen door de ten opzichte van de met pijl aangeduide plaats meest para-standige waterstof te vervangen door een chromofore groep, zoals een 4-dimethylaminofenylazogroep. In het geval van chinoline zou zulk een verbinding het 4-(4-dimethylaminofenylazo)chinoline zijn, en het vinylanaloog 4-(4-dimethylaminostryryl)chinoline. Door zulk een chromofore substitutie  
 10 ontstaan de reeds vroeger beschreven styrylbases.

In het geval van carbazool zijn het indofenol en het leuco-indofenol belangrijke tussenprodukten. Invoering van een zwavelatoom in het leuco-indofenol thiosulfaat van carbazool levert  
 15 het thiazon. Carbazoolderivaten, die chromofore groepen of tot chromofore groepen oxydeerbare groepen bevatten, zijn bijvoorbeeld de bovengenoemde verbindingen XVIII en XIX.

Derhalve kunnen verschillende heterocyclische verbindingen voor de doeleinden van de uitvinding worden gebruikt, indien ze  
 20 kleurstofbases kunnen leveren met een plaats, welke reactief is ten opzichte van een centraal koolstofatoom van het methaantype, of, doch dit heeft minder de voorkeur, met een arylgroep, welke een vrije para-plaats heeft.

C. Leuco-basen of carbinolbasen van eenvoudige of gesubstitueerde triarylmethaan-kleurstoffen, welke zijn behandeld ter verbetering van de elektrofiële eigenschappen van een enkele arylgroep aan het  
 25 centrale koolstofatoom.

Er zijn eenvoudige of gesubstitueerde leuco- of carbinolbasen van triarylmethaan-kleurstoffen beschikbaar uit verschillende  
 30 klassen. De klasse I heeft de algemene formule XXXVIII van het formuleblad, waarin  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  en  $R_4$  gelijk of verschillend kunnen zijn en elk waterstof, alkyl, aralkyl, of aryl voorstellen, en  $R_5$  waterstof of  $OCH_3$  is. Voor de leuco-base is  $X = H$  en voor de carbinol-base  $OH$ , de kernen A en B kunnen gelijk of verschillend zijn en stellen  
 35  $\alpha$ - of  $\beta$ -naftyl, o- of p-anisyl, p-bifenyl, p-alkylfenyl, p-chloor-



fenyl of fenyl voor, de kern D is fenyl of naftyl, in het geval van fenyl op de 2- en 6-plaats gesubstitueerd door Cl, Br, CN,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ , OH en andere éénwaardige substituenten van dezelfde aard, welke substituenten gelijk of verschillend kunnen zijn, terwijl de 3, 4 en 5-plaatsen bij voorkeur niet gesubstitueerd zijn, en in het geval van naftyl op de 2- en 8-plaats en bij voorkeur op de 2-, 8- en 9-plaats gesubstitueerd door dergelijke substituenten als Cl, Br, CN,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$  en OH.

Wanneer A en B worden gecombineerd door een zuurstof-, koolstof-, stikstof-, zwavel-, selenium- of tellurium-brug ontstaat een tweede klasse triarylmethaan-kleurstoffen met de algemene formule XXXIX, waarvan de verbindingen het best kunnen worden beschreven als pseudo-triarylmethanen en waarin de gecombineerde delen A en B gesubstitueerd zijn tot 3,6-bisdimethyl of -diethylamino anthraceen, 3,6-bisdimethylamino xantheen, 3,6-bisdimethyl- of -diethylamino selenoxantheen, 3,6-bisdimethyl- of -diethylamino tellu-  
roxantheen, 3,6-bisdimethylamino- of -diethylamino toluoxantheen, 3,6-bisdiethylamino xantheen, p,p'-dimethylamino of -diethylamino fluoreen of modificaties daarvan, waarbij methyl of ethyl op de para-plaats van de A en B gedeelten onderling kunnen worden verwisseld of door waterstof vervangen en waarbij op de orthoplaatsen van de D-gedeelten van de kleurstof methyl, chloor, carboxyl, nitro, sulfonyl en dergelijke éénwaardige groepen kunnen worden geplaatst. Hierbij is het echter belangrijk dat beide orthoplaatsen op de D-ring gesubstitueerd zijn door gelijke of verschillende substituenten, terwijl de 3, 4 en 5-plaatsen bij voorkeur niet zijn gesubstitueerd. De ringen A en B kunnen hier dezelfde betekenissen hebben als hierboven aangegeven voor de triarylmethaan-kleurstoffen.

Andere pseudo-triarylmethanen met gecombineerde brugstructuren zijn bijvoorbeeld de 5,9-dioxa-9,14-dihydrocoerantryl leucobase, de koolwaterstof van Tschitschibabin (formule XL) en een overeenkomstige verbinding met bijvoorbeeld de benzoflavine-kern als vervanging voor de A en B substituenten in de formule XL onder vorming van verbindingen met formule XLI. Zowel in de verbindingen XL als in de verbindingen XLI kunnen de parastandige aminogroepen waterstof,

alkyl, aryl of aralkyl groepen bevatten en kunnen deze positieve substituenten gelijk of verschillend zijn.

De vooraangaande beschrijving van leuco- of carbinolbasen omvat dus ook een triarylmethyl- of een pseudotriarylmethylverbinding, waarin een centraal koolstofatoom aanwezig is met een triarylmethylbinding, die in staat is tot de vorming van de hydrol- of leuco-base.

Een belangrijk aspect van de uitvinding ligt in de aard van de substitutie aan de ring D welke het elektrofiële karakter van de verbinding verbetert. Deze verbetering wordt zonder uitzondering tot stand gebracht door substitutie op de 2- en 6-plaatsen in de D-ring met substituenten, welke het elektronenonttrekkend karakter van de gehele ring accentueren. Zoals hiervoor reeds aangegeven kunnen de ringen A en B fenyl- of naftylgroepen zijn en de substituenten in het geval van fenyl op de 2 en 6-plaats en in het geval van naftyl op de 2, 8 en 9-plaats chloor, broom, cyaan, methyl, methoxy, carboxyl, sulfo, hydroxyl of dergelijke éénwaardige groepen zijn. De 3, 4 en 5-plaatsen blijven bij voorkeur ongesubstitueerd.

In formule XXXVIII stellen  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  en  $R_4$  waterstof, alkyl of aryl voor, X is waterstof, hydroxyl, alkoxy, aroyl (ethers), halogeen (Cl of Br) of acetaat (esters),  $R_5$  is waterstof, alkoxy ( $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OC}_3\text{H}_7$ ) of  $\text{NO}_2$ , A en B stellen fenyl, naftyl, anisyl, bifenyl of gesubstitueerd fenyl voor, D is fenyl of naftyl en Y is Cl, Br, CN,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$  of OH.

In formule XXXIX hebben A, B, D,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ , X en Y dezelfde betekenis als hierboven voor formule XXXVIII aangegeven, terwijl Z een C-atoom (anthraceen), een O-atoom (xantheen), een S-atoom (thioxantheen), een N-atoom (benzoflavine of acridine) of slechts een binding tussen A en B (fluoreen) voorstelt en A-Z-B ook 5,9-dioxa-9,14-dihydrocoerantryl kan zijn. In de formules XL en XLI hebben A, B, D,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , X, Y, Z en A-Z-B dezelfde betekenissen als hierboven aangegeven.

#### D. Spectrale gevoeligheid.

De spectrale gevoeligheid blijkt in verband te staan met de kleur van het vrije triarylmethaanradicaal en wordt blijkbaar

niet beïnvloed door de kleur van de kleurstofbasis of het gesubstitueerde amine. In tabel I wordt de kleur van een aantal radicalen van het triarylmethyltype aangegeven en het traject van de spectrale gevoeligheid van de synergistische systemen, waarvan wordt aangenomen dat ze deze radicalen bevatten tengevolge van de aanwezigheid van koolstoftetrabromide en de belichting.

Deze tabel licht een ander belangrijk effect van de uitvinding toe, namelijk de uitbreiding van het spectrale gebied door vergroting van de aan het centrale koolstofatoom gebonden ringstructuur.

TABEL I  
Spectrale gevoeligheid tengevolge van verschillende  
triarylmethylverbindingen

Radioaal	Kleur van radicaal	Spectrale gevoeligheid van synergistische systeem
1. trifenylmethyl	geel	3500-5200 Å
2. tri-o-anisylmethyl	oranje	3500-5400 Å
3. 5,9-dioxa-9,14-dihydrocoerantryl	rood	3500-5600 Å
4. difenyl-β-naftylmethyl	wijnrood	3500-5700 Å
5. difenyl-α-naftylmethyl	roodbruin	3500-6000 Å
6. di-β-naftylfenylmethyl	blauwrood	3500-6800 Å
7. koolwaterstof van Tschitschibabin	roodviolet	3500-7000 Å
8. tri-p-befenylmethyl	diep violet	3500-7000 Å
9. di-α-naftylbifenylmethyl	blauwroodachtig groen	3500-7200 Å
10. tri-α-naftylmethyl	bijna zwart	3500-7500 Å

E. Onderlinge verhoudingen

De voorkeursverhoudingen van de actieve bestanddelen in de nieuwe fotografische samenstellingen liggen in het algemeen als volgt: voor elk mol van de styryl- of cyaninebasis, of gesubstitueerd amine met open para-plaats, zoals aangegeven onder B, wordt 5 - 20 mol gebruikt van de leuco- of carbinolbase beschreven onder C, in combinatie met 50 - 300 mol van de bron van halogeenvrije

radicalen zoals koolstoftetrabromide. Een voorkeurssamenstelling bevat 1 mol kleurstofbasis, gesubstitueerd amine of heterocyclische verbinding; 10 mol triarylmethaanverbinding; en 200 mol van de bron van halogeen vrije radicalen.

5           Indien deze actieve samenstelling moet worden aangebracht op het oppervlak van een substraat als papier of een heldere of gepigmenteerde kunststof, wordt het mengsel in het algemeen opgelost in een oplosmiddel tot een concentratie van 1 g mengsel op 2 - 10 ml oplosmiddel. Als een plastisch bindmiddel wordt gebruikt voor het  
10 verkrijgen van filmvormende eigenschappen, wordt dit in hoeveelheden tussen 1 en 10 % aan deze oplossingen toegevoegd.

#### F. bereiding en fotografische behandeling.

De foto-actieve samenstelling volgens de vorige afdeling wordt met of zonder een filmvormer aangebracht op een geschikt sub-  
15 straat als al dan niet voorbehandeld papier, of een heldere of gepigmenteerde kunststoffilm, glas en dergelijke door indopen, opspuiten, aanbrengen met een wals, uitstrijken met een mes of een andere gebruikelijke aanbrengtechniek voor fotogevoelige deklagen met uniforme dikte. Deze fotogevoelige samenstellingen worden in het  
20 donker gemengd en aangebracht, en na het aanbrengen gedroogd in een donkere droogkamer, waaruit lucht en zuurstof zijn verwijderd door spoelen met stikstof of kooldioxyde. Het drogen wordt gewoonlijk bij kamertemperatuur uitgevoerd onder doorstroming met stikstof of kooldioxyde voor bespoediging. Ook kunnen hierbij enigszins verhoog-  
25 de temperaturen worden gebruikt, doch bij voorkeur moeten deze de 45° C niet te boven gaan.

Daarna wordt de gedroogde film in een geschikte inrichting blootgesteld aan een geschikte lichtbron, zoals daglicht, ultravio-  
lette lampen, fotolampen of flitslampen en dan gedurende een tussen  
30 30 seconden en 2 minuten variërende periode ontwikkeld met een infraroodbron, voorzien van een geschikt filter, dat alle zichtbare en ultraviolette straling beneden 7200 Å verwijdert. De meest effectieve infraroodstraling ligt in de band tussen 0,75 en 3 µ. Onder invloed van de belichting ontstaat er een latent of semi-latent  
35 beeld, dat tengevolge van de infraroodbehandeling wordt ontwikkeld.

In deze trap wordt tevens enige fixering verkregen, en in die gevallen, waarin de achtergrondkleur van de originele kleurstofbasis of het secundaire amine geen bezwaar is, kan het fixeren worden besloten met het plaatsen in een oven bij een temperatuur van 125° C gedurende een tijd van 2 - 5 minuten. Wanneer deze achtergrondkleuring echter wel een bezwaar is, kan het fixeren worden uitgevoerd door na de infraroodbehandeling het materiaal te spoelen in een oplosmiddel, bestaande uit 3 delen ethylacetaat en 17 delen benzeen (3 : 17), waarbij de niet omgezette uitgangsmaterialen worden verwijderd. Met zulk een werkwijze worden permanente en volledige fixeerresultaten verkregen. Het filter moet alle straling beneden 7200 Å afsnijden voor mengsels, die trifenyl leucoverbindingen bevatten, terwijl voor mengsels met naftyl- en dergelijke arylgroepen de afsnijgolf lengte kan liggen bij 7500 Å.

De mengsels volgens de uitvinding kunnen ook worden gebruikt bij een reflexografische werkwijze, waarin ze boven het te reproducere voorwerp worden geplaatst en dan van boven af belicht met zichtbaar en/of ultraviolet licht, waarna ze worden blootgesteld aan infrarode straling alléén.

#### G. Voorbeelden

##### Voorbeeld 1

Op een heldere of gepigmenteerde cellulose-acetaatonderlaag werd een mengsel aangebracht van 3 mg 4-p-dimethylaminostyrylchinoline en 25 mg 4,4'-bis(dimethylamino)-2",6"-dichloortrifenylnmethaan, opgelost in 10 ml ethylacetaat, dat 700 mg koolstoftetra-bromide bevat. Met deze gevoelige laag werden uitstekende beelden verkregen bij belichting in een camera gedurende 1 seconde met F 4,5 in helder zonlicht, en na infraroodbehandeling met straling tussen 0,75 en 3,0 μ gedurende 2 minuten. Van het verkregen beeld werd de achtergrond opgehelderd en het beeld werd gefixeerd door spoelen in een oplossing, bestaande uit 3 delen ethylacetaat en 17 delen benzeen, welke oplossing de onomgezette uitgangsmaterialen verwijderde.

##### Voorbeeld 2

Op een heldere cellulose-acetaatonderlaag werd een mengsel aangebracht van 3 mg 4-p-dimethylaminostyrylchinoline en 25 mg

4,4'-bis(dimethylamino)-2",6"-dihydroxytrifenylnmethaan, opgelost in 10 ml. ethylacetaat, dat 700 mg koolstoftetrabromide bevat. Na drogen in een stikstofatmosfeer werd de film in een camera met F 4,5 in helder zonlicht belicht gedurende 1 seconde en dan met infraroodstraling ontwikkeld op de wijze als beschreven in voorbeeld 1 gedurende 1½ minuut. Er werd een uitstekend beeld verkregen, dat werd gefixeerd door spoelen in een bad van 3 delen ethylacetaat en 17 delen benzeen, evenals in voorbeeld 1.

#### Voorbeeld 3

In een oplossing van 700 mg koolstoftetrabromide in 10 ml van een oplossing van 2 % ethylcellulose in tolueen werden 3 mg 2-(3-ethyl-2-(3H)-benzothiazolylideen)ethylideenaminobenzthiazol (een azacyanine kleurstofbasis) en 25 mg 4,4'-bis(dimethylamino)-2",6"-dicyanotrifenylnmethaan leucobase opgelost. Het mengsel werd in de donkere kamer aangebracht op een witte "vinylite" film en onder een negatief belicht met een fotolamp. In 0,5 seconde werd een volledig belichte afdruk verkregen met een neutrale grijszwarte kleur. Een overeenkomstig mengsel, waarin de dicyanotrifenylnmethaan-leucobase was vervangen door leuco kristalviolet gaf onder dezelfde omstandigheden een nauwelijks waarneembaar beeld, hetgeen duidt op een 20-voudige snelheidsvergroting met de speciaal vervaardigde leucobasen.

#### Voorbeeld 4

Op barietpapier werd een in vochtige toestand 0,038 mm dikke laag van een mengsel aangebracht van 5 mg 3-ethoxy-4'-methyl-difenylamine en 40 mg 4,4'-bis(dimethylamino)-2",6"-dicarboxyltrifenylnmethaan in 10 ml van een 5 % oplossing van polystyreen, welke 500 mg koolstoftetrabromide bevat. Het mengsel werd in stikstof gedroogd. Daarna werd het door een negatief heen belicht met de fotolamp van voorbeeld 3 gedurende 0,5 seconde. Na de infraroodontwikkeling werd het monster gefixeerd door 3 minuten verhitting in een oven bij 125° C, waarbij een beeld met goede dichtheid en een heldere achtergrond werd bereikt. Wanneer de in dit voorbeeld aangegeven leucobase werd vervangen door leuco kristalviolet, was er na de infraroodontwikkeling geen beeld zichtbaar en het monster sluier-

de geheel na verhitting in de oven.

#### Voorbeeld 5

Op voorbehandeld barietpapier werd een mengsel van 4 mg m-aceetamidodiethylaniline en 30 mg 4,4'-bis(diethylamino)-2",6"-dimethyltrifenylmethaan in 10 ml van een 700 mg koolstoftetrabromide bevattende oplossing van 5 % polyvinylchloride in tetrahydrofuraan aangebracht en in het donker gedroogd. Vervolgens werd het door een negatief belicht met een fotolamp zoals in voorbeeld 3, gedurende 1 seconde. Hierbij ontstonden dichtheden in het zwart van 2,4 na infraroodontwikkeling en uitlogen met oplosmiddel.

#### Voorbeeld 6

In 10 ml tolueen, dat 600 mg koolstoftetrabromide bevatte, werd 5 mg N,N-dimethyl-m-toluidine en 35 mg 4,4'-bis(dimethylamino)-2",6"-disulfotrifenylnmethaan opgelost. Deze oplossing werd opgebracht op een heldere cellulose-acetaatfilm en gedroogd zoals hiervoor beschreven. Vervolgens werd de film in een camera met F 4,5 in helder zonlicht belicht. Er werden beelden verkregen van uitstekende kwaliteit na infraroodontwikkeling en fixering, zoals beschreven in voorbeeld 1, na een belichtingstijd in de camera van 2 seconden.

#### Voorbeeld 7

In 10 ml van een oplossing, die 500 mg koolstoftetrabromide en 1 g polystyreen bevatte, werd 7 mg p-ethoxyfenyl  $\alpha$ -naftylamine en 40 mg 4,4'-bis(dimethylaminofenyl)-2",6"-dichloortrifenylnmethaan opgelost. Deze oplossing werd op met polyester voorbehandeld "Mylar" gebracht in een in natte toestand 0,05 mm dikke laag en als hierboven aangegeven gedroogd. Belichting met de in voorbeeld 3 gebruikte fotolamp gedurende 0,5 seconden produceerde beelden met in het zwart dichtheden van ongeveer 2,0 na infraroodontwikkeling en thermische fixering. Vervanging van de beschreven trifenylnmethaan leucoverbinding door leuco kristalviolet leverde onder de beschreven omstandigheden geen beeld op en het monster sluierde geheel bij thermische ontwikkeling.

#### Voorbeelden 8, 9, 10, 11 en 12

In vijf afzonderlijke preparaten werd 4 mg van respectievelijk N-vinylcarbazonol, isorosinduline, indigowit, carbazonolthia-

5 zon en acridine (formules IX, V, XXII, XX en XII) en 30 mg van de  
in voorbeeld 1 beschreven 2",6"-leucobase opgelost in 10 ml van een  
1 % ethylcellulose-oplossing in 4 ml ethylether en 10 ml tolueen,  
welke oplossing 800 mg koolstoftetrabromide bevatte. Deze preparaten  
werden uitgespreid op een heldere cellulose-acetaatfilm, gedroogd  
en in een camera met F 4,5 in helder zonlicht belicht gedurende 2  
seconden. Na infraroodontwikkeling en fixering met oplosmiddel,  
zoals beschreven in voorbeeld 1, werden uitstekende beelden verkre-  
gen met dichtheden die in alle gevallen de 1,0 in de beeldgebieden  
10 overtroffen.

#### Voorbeeld 13

Op een barietpapier werd in een in natte toestand 0,05 mm  
dikke laag een oplossing uitgespreid van 3 mg N-vinylcarbazon en  
30 mg 3,6-bis(dimethylamino)-9-2,6-dichloorfenylxantheen in 10 ml  
15 tolueen, dat 1 g polystyreen en 800 mg koolstoftetrabromide bevatte.  
Ontwikkeling en fixering vond plaats als in voorbeeld 1. De belich-  
ting met een fotolamp gedurende 0,6 seconde leverde een beeld met  
een dichtheid 1,7 in 1 seconde.

#### Voorbeeld 14

20 Op een heldere acetaat basislaag werd in een in natte  
toestand 0,05 mm dikke laag een oplossing aangebracht van 13 mg  
4-p-dimethylaminostyrylchinoline en 35 mg 3,6-bis(dimethylamino)-  
9-2,6-dichloorfenylthioxantheen in 10 ml ethylacetaat, dat 700 mg  
koolstoftetrabromide bevat. Na drogen en belichting zoals aangege-  
ven in voorbeeld 1, gevolgd door infraroodontwikkeling en fixering  
25 werd een uitstekend beeld verkregen met een belichtingstijd van  
0,5 seconde in de daar gebruikte camera.

#### Voorbeeld 15

30 In 15 ml van een mengsel van gelijke delen benzeen en  
ethylacetaat, dat 1 g koolstoftetrabromide bevatte, werd 5 mg  
4-p-dimethylaminostyrylchinoline en 50 mg van een leuco-base vol-  
gens formule XL van het formuleblad, waarin alle R's methylgroepen,  
X waterstof, Y chloor en A, B en D fenylgroepen zijn, opgelost.  
Deze oplossing werd in een in natte toestand 0,05 mm dikke laag uit-  
35 gespreid op een helder acetaat in het donker, zoals hiervoor beschre-



ven, en na drogen werd een goede dichtheid (0,7) van het beeld verkregen in een camera met F 4,5 in helder zonlicht na een belichtings-tijd van 0,1 seconde, waarbij het beeld werd ontwikkeld en gefixeerd als in voorbeeld 1.

5

#### Voorbeeld 16

Het in voorbeeld 1 beschreven fotogevoelige mengsel (met het koolstoftetrabromide) werd opgelost in een mengsel van 8 ml ethylacetaat en 8 ml benzeen en in een in natte toestand 0,038 mm dikke laag aangebracht op met polypropyleen geïmpregneerd papier.

10

Na drogen en belichting met de fotolamp van voorbeeld 3 op een afstand van 25 cm gedurende 2 seconden werd het infrarood ontwikkelde beeld gefixeerd door extractie met benzeen, dan afgesponsd met water, dat per 100 ml 0,01 g aerosol OT bevat, en vervolgens gewassen met water. Geplaatst op een lithografische pers werden er goede reproducties mee verkregen, waarbij de gekleurde beeldgebieden inkt-afstotend en de niet gekleurde beeldgebieden inktopnemend waren.

15

#### Voorbeeld 17

In een mengsel van 8 ml ethylacetaat en 2 ml toluen, dat 500 mg jodoform bevatte, werd 5 mg 4-(1-ethyl-2(1H)-chinolylideen-amino)chinoline en 30 mg 4,4-bis(dimethylamino)-2",6"-dichloortrifenylnmethaan opgelost en aangebracht op een met  $TiO_2$  gepigmenteerd cellulose-acetaatsubstraat. Hiermede werden uitstekende beelden verkregen bij belichting in een camera met F 4,5 in helder zonlicht gedurende 0,5 seconde en infraroodbehandeling in een golflengtegebied tussen 0,75 en 3  $\mu$  gedurende 5 minuten. Van het verkregen beeld werd de achtergrond opgehelderd en het beeld werd gefixeerd door spoelen in een bad van een oplosmiddelmengsel van 3 delen ethylacetaat en 17 delen benzeen. De kleur van het beeld was groenig blauw.

20

25

#### Voorbeeld 18

In 200 ml van een 50 - 50 mengsel van ethylacetaat en benzeen, dat 1 g hexachloorethaan bevatte, werd 3 mg 4-(4-dimethylaminofenylazo)chinoline en 45 mg 4,4'-bis(dimethylamino)-2",6"-dichloor-4"-methoxytrifenylnmethaan opgelost, en deze oplossing vervolgens op een helder cellulose-acetaat substraat aangebracht. Hiermede werd bij belichting gedurende 2 seconden in een camera met F 4,5

30

35

in helder zonlicht een uitstekend beeld verkregen na infraroodbehandeling met straling tussen 0,75 en 3,0  $\mu$  gedurende 5 minuten. Van het verkregen beeld werd de achtergrond opgehelderd en het beeld werd gefixeerd door spoelen in een bad van een oplosmiddel van 3 delen ethylacetaat en 17 delen benzeen, hetgeen de onomgezette uitgangsmaterialen verwijderde. Het beeld was blauw van kleur.

#### Voorbeeld 19

In 10 ml van een oplossing van 8 ml ethylacetaat en 2 ml benzeen, die 500 mg koolstoftetrabromide bevatte, werd 5 mg 4-[4-(4-dimethylaminofenyl)-1,3-butadienyl]chinoline en 30 mg 4,4'-bis(dimethylaminoftyl)-2",6"-dichloorbifenylmethaan opgelost, en deze oplossing vervolgens aangebracht op een met titaniumdioxide gepigmenteerd cellulose-acetaat substraat. Hiermede werden uitstekende beelden verkregen bij belichting gedurende 1 seconde in een camera met F 4,5 in helder zonlicht. Na infraroodbehandeling gedurende 7 minuten met straling tussen 0,75 en 3,0  $\mu$  werd de achtergrond van het verkregen beeld opgehelderd en het beeld gefixeerd door spoelen in een bad van 3 delen ethylacetaat en 17 delen benzeen.

#### Voorbeeld 21, 22 en 23

Op dezelfde wijze als in voorbeeld 1, werden in de plaats van de daar beschreven 25 mg leuco-base de volgende trifenylmethylverbindingen gebruikt in dezelfde hoeveelheid:

1. 4,4'-bis(dimethylamino)-2",6"-dichloortrifenylmethylethylether,
2. 4,4'-bis(dimethylamino)-2",6"-dichloortrifenylmethylbromide,
3. 4,4'-bis(dimethylamino)-2",6"-dichloortrifenylmethylacetaat.

#### Voorbeeld 24

Op dezelfde wijze als in voorbeeld 1, doch met in het mengsel 50 mg trifenylstibine (tussen 25 en 150 mg konden worden gebruikt), werden overeenkomstige resultaten verkregen.

#### Voorbeeld 25

Op dezelfde wijze als in voorbeeld 24 werd thans een reflexografische techniek gebruikt voor belichting. Met helder cellulose-acetaat als film werd de beklede film gelegd op het te dupliceren voorwerp met de gevoelige zijde van de film naar boven, en gevoerd onder een batterij verlichtings- en verhittingslampen door,

5 waarbij de film eerst wordt belicht met een bron van zichtbaar en ultraviolet licht en vervolgens wordt blootgesteld aan infrarode lampen, uitgerust met filters, welke alle straling verwijderen; waarvoor de film gevoelig kon zijn, dat wil zeggen alle straling behalve die tussen ongeveer 6500 en 15000 Å. Na het fixeren met een oplosmiddel werd een permanent positief beeld verkregen.

Voorbeeld 26 en 27

10 De werkwijze van voorbeeld 1 werd herhaald met 3 mg van de verbinding XLII, respectievelijk XLIII, in de plaats van de 3 mg styrylbasisverbinding en in beide gevallen werd een permanent zwart beeld verkregen.

### C o n c l u s i e s

1. Werkwijze voor het vervaardigen van een zilvervrij lichtgevoelig materiaal, dat direkt tot afbeelding komt of een semi-latent beeld vormt, hetwelk door belichting met infrarode stralen kan worden ontwikkeld en door verhitting of wassen met een oplosmiddel kan worden gefixeerd, m e t h e t k e n - m e r k , dat men een mengsel bereidt van (a) een fotolytisch actieve organische halogeenverbinding met de algemene formule  $A - C \equiv X_3$ , waarin A waterstof, chloor, broom, jodium, alkyl, aryl of aroyl en X een chloor, broom of jodiumatoom voorstelt, (b) tenminste één kleurstofbasis, geconjugeerd kleurstoftussenprodukt of heterocyclische verbinding met een voor de aanhechting van een methaankoolstofatoom reactieve plaats of een mengsel van deze verbindingen, en (c) tenminste één leuco- of carbinolbase van een triarylmethaanverbinding met in tenminste één van de arylgroepen een substituent, welke het elektrofiele karakter van de arylgroep versterkt, en dit mengsel aanbrengt op of vermengt met een drager.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n - m e r k , dat de fotolytisch actieve halogeenverbinding tenminste drie broomatomen aan éénzelfde koolstofatoom bevat.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 - 2, m e t h e t k e n m e r k , dat de fotolytisch actieve halogeenverbinding  $CBr_4$  is.
4. Werkwijze volgens conclusie 1 - 2, m e t h e t k e n m e r k , dat de fotolytisch actieve halogeenverbinding  $\alpha, \alpha, \alpha$ -tribroomacetofenon is.
5. Werkwijze volgens conclusie 1 - 4, m e t h e t k e n m e r k , dat bestanddeel (b) een styrylkleurstofbasis is met de algemene formule XLIV van het formuleblad, waarin R en  $R_1$  lager alkyl of benzyl voorstellen,  $R_2$  waterstof of een -CN groep voorstelt, d e n e l k 1 o f 2 z i j n , m e e n g e h e e l g e t a l i s , n i e t g r o t e r d a n 4 , t e r w i j l d e s o m v a n n - 1 e n m - 1 e v e n e e n s n i e t g r o t e r m a g z i j n d a n 4 , e n Q d e C , O , S , S e o f N - a t o m e n v o o r s t e l t , n o d i g v o o r c o m p l e t e r i n g v a n e e n h e t e r o r i n g m e t n i e t m e e r d a n 6 r i n g a t o m e n .
6. Werkwijze volgens conclusie 1 - 4, m e t h e t

k e n m e r k , dat bestanddeel (b) een cyaninekleurstofbasis is met de algemene formule XLV van het formuleblad, waarin d en e elk 1 of 2 zijn, n 1, 2, 3 of 4 voorstelt, R een alkyl, aralkyl of arylgroep, R<sub>1</sub> waterstof of een cyaangroep voorstelt en Z en Q elk de metalloïdatomen voorstellen, die nodig zijn voor completering tot een organische heterocyclische kern met 5 of 6 ringatomen.

7. Werkwijze volgens conclusie 6, m e t h e t k e n - m e r k , dat R de formule XLVI van het formuleblad bezit.

8. Werkwijze volgens conclusie 1 - 4, m e t h e t k e n m e r k , dat bestanddeel (b) een cyaninekleurstofbasis is met de algemene formule XLVII van het formuleblad, waarin d en e elk 1 of 2 zijn, n 1, 2, 3 of 4 voorstelt, R een alkyl, aralkyl of arylgroep, R<sub>1</sub> waterstof of een cyaangroep, L een CH of N groep voorstelt, waarbij tenminste één L een N-atoom is, en Z en Q elk de metalloïdatomen voorstellen, nodig voor completering tot een organische heterocyclische kern met 5 of 6 ringatomen.

9. Werkwijze volgens conclusie 8, m e t h e t k e n - m e r k , dat R de formule XLVI van het formuleblad bezit.

10. Werkwijze volgens conclusie 1 - 4, m e t h e t k e n m e r k , dat bestanddeel (b) een styrylkleurstofbasis is met de algemene formule XLVIII van het formuleblad, waarin R en R<sub>1</sub> lager alkyl of benzyl voorstellen, d 1 of 2 is, n 1, 2, 3 of 4 is, L een CH groep of N groep voorstelt, waarbij tenminste één L een N-atoom is, en Q de C, O, S, Se of N atomen voorstelt, nodig voor het completeren van een heterokern met niet meer dan 6 ringatomen.

11. Werkwijze volgens conclusie 1 - 4, m e t h e t k e n m e r k , dat bestanddeel (b) een kleurstofbasis is met de formule XLII of XLIII van het formuleblad.

12. Werkwijze volgens conclusie 1 - 4, m e t h e t k e n m e r k , dat bestanddeel (b) een amine met de algemene formule I van het formuleblad is, waarin Ar een fenyl of naftylgroep voorstelt, waarvan het ten opzichte van het stikstofatoom para-standige koolstofatoom niet is gesubstitueerd, en Y en Z een waterstofatoom, een alkyl, aryl, gesubstitueerde alkyl of gesubstitueerde arylgroep voorstellen.

13. Werkwijze volgens conclusie 1 - 12, met het kenmerk, dat men het mengsel van (a), (b) en (c) dispergeert in de drager.

5 14. Werkwijze volgens conclusie 1 - 12, met het kenmerk, dat men het mengsel van (a), (b) en (c) als een dunne film aanbrengt op de drager.

15. Werkwijze volgens conclusie 1 - 14, met het kenmerk, dat het mengsel een plastisch bindmiddel bevat.

10 16. Werkwijze volgens conclusie 1 - 15, met het kenmerk, dat de drager polyvinylchloride, polyvinylideen-chloride of een mengsel daarvan is.

17. Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat de drager een helder transparante vaste filmvormende kunststof is.

15 18. Werkwijze volgens conclusie 1 - 17, met het kenmerk, dat per mol bestanddeel (b) 5 - 20 mol bestanddeel (c) en 50 - 300 mol bestanddeel (a) worden gebruikt.

20 19. Werkwijze volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat per mol bestanddeel (b) 10 mol bestanddeel (c) en 200 mol bestanddeel (a) worden gebruikt.

20. Werkwijze volgens conclusie 1 - 19, met het kenmerk, dat als bestanddeel (c) een verbinding met de formule XXXVIII, XXXIX, XL of XLI wordt gebruikt.

25 21. Zilvervrij lichtgevoelig papier, film of dergelijke, vervaardigd volgens één of meer der conclusies 1 - 20.

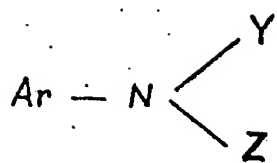
22. Werkwijze voor het vervaardigen van gekleurde fotografische afdrukken, met het kenmerk, dat het volgens conclusies 1 - 20 verkregen materiaal wordt belicht door een gekleurd voorwerp.

30 23. Werkwijze volgens conclusie 22, met het kenmerk, dat het beeld wordt versterkt door verhitting gedurende 30 - 120 seconden.

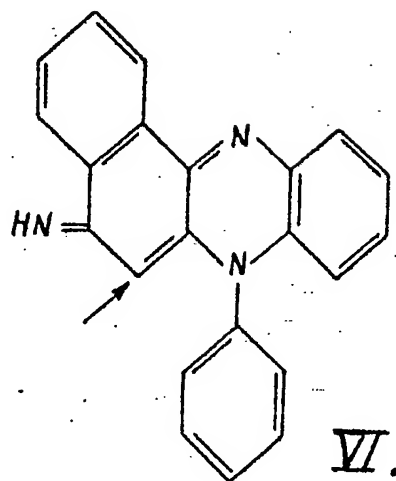
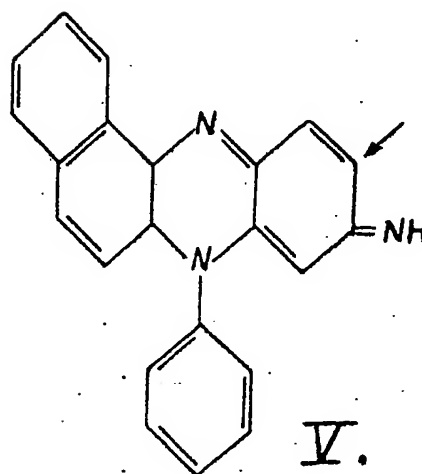
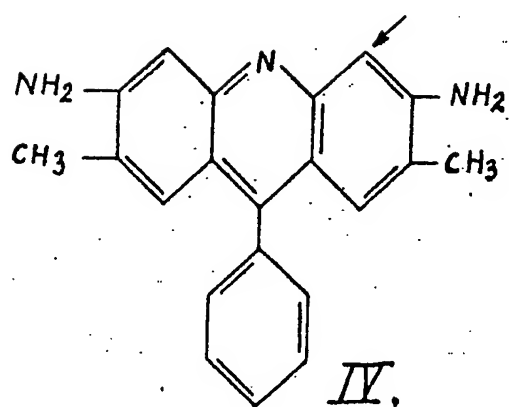
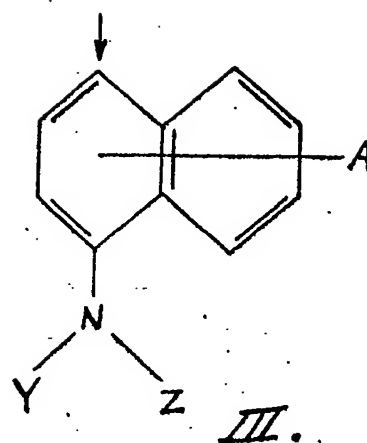
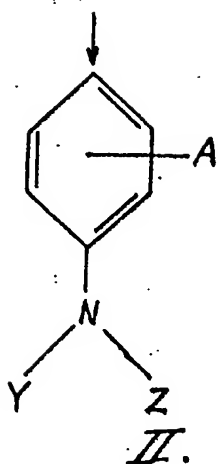
35 24. Werkwijze volgens conclusie 23, met het kenmerk, dat na belichting en warmteversterking de afdruk met een oplosmiddel van onontlede kleurstofbase wordt vrijgewassen.

25. Werkwijze volgens conclusie 22 - 24, m e t h e t  
k e n m e r k , dat een transparante laag, welke het volgens con-  
clusie 1 - 20 verkregen materiaal bevat, wordt opgesteld tussen een  
te reproduceren voorwerp en een bron van zichtbaar of ultraviolet  
5 licht en aan zulke straling wordt blootgesteld, gevolgd door be-  
straling met infrarode stralen tot een zichtbaar beeld is ontwikkeld.

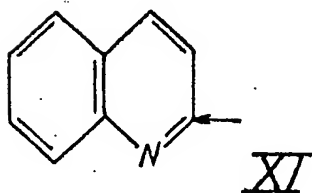
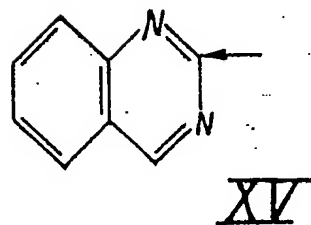
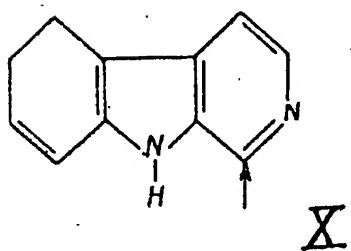
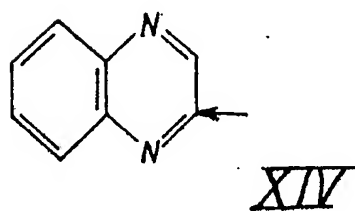
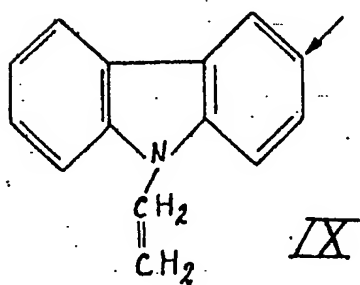
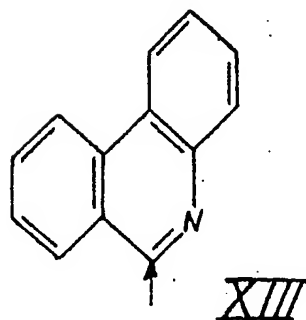
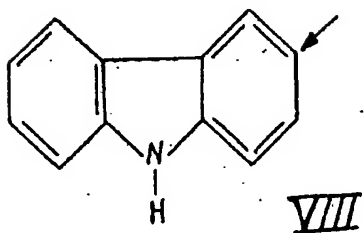
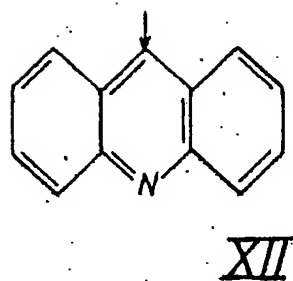
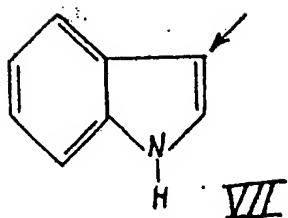
26. Gekleurde fotografische afdruk, vervaardigd volgens  
conclusie 22 - 25.

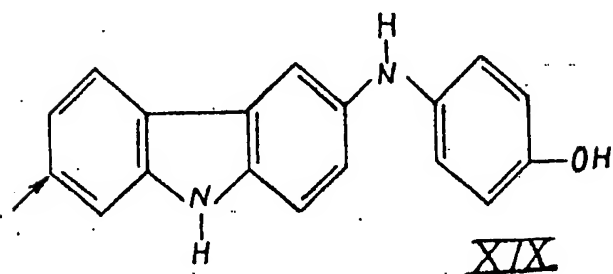
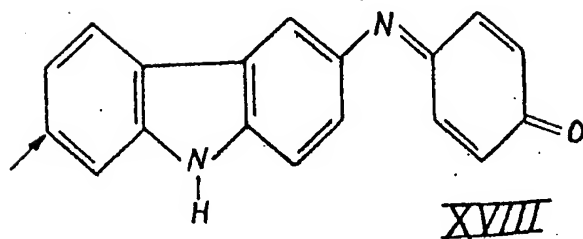
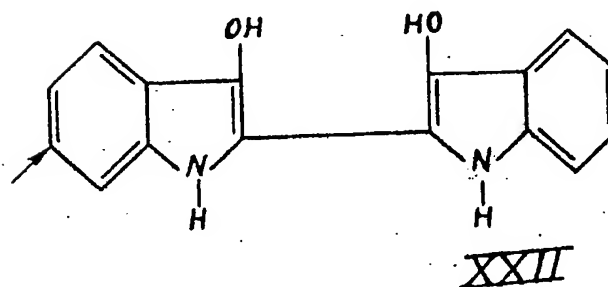
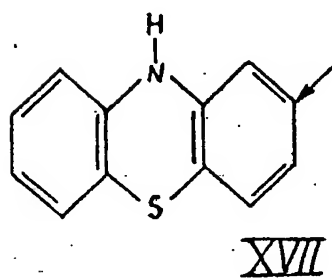
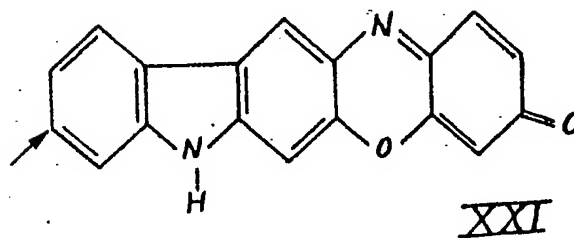
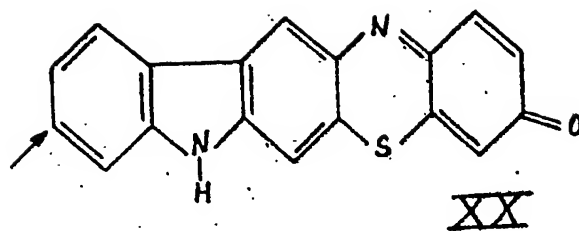
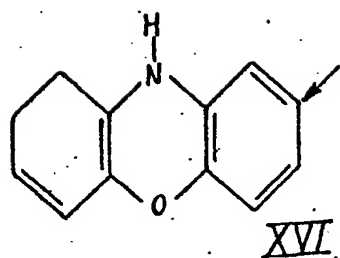


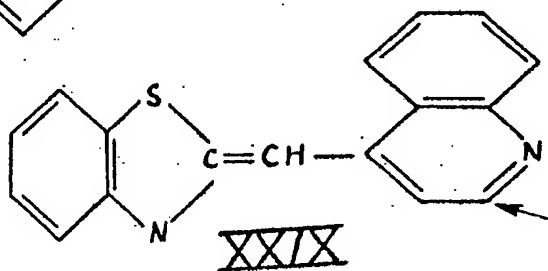
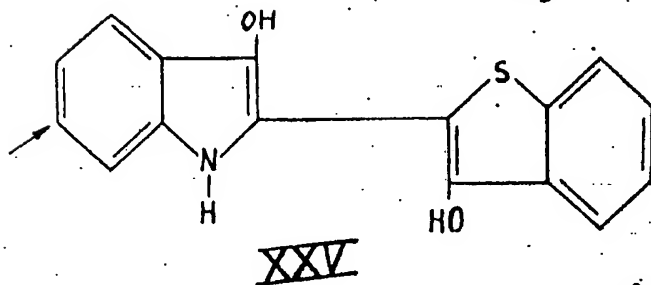
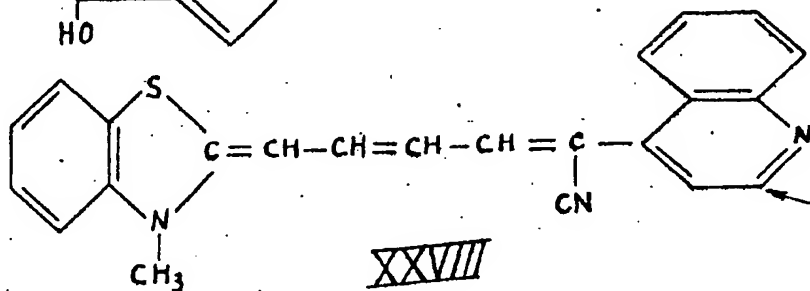
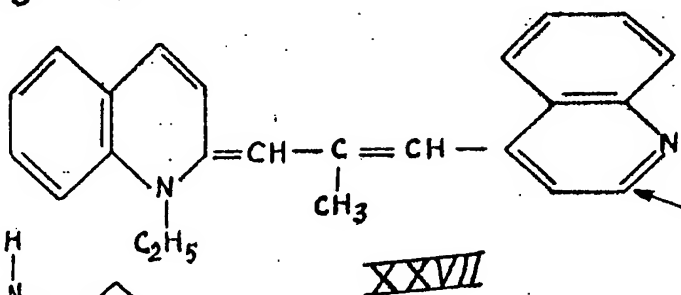
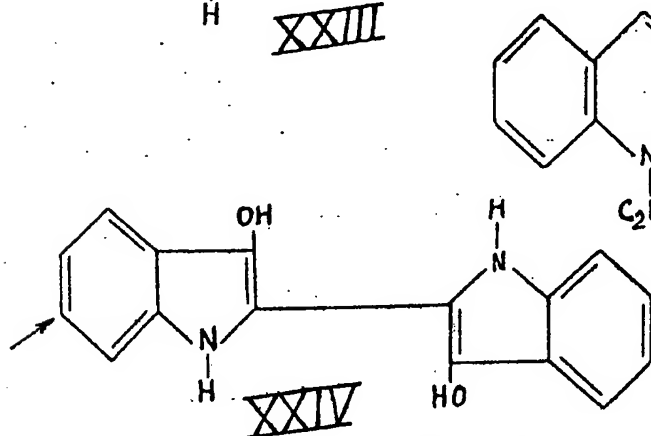
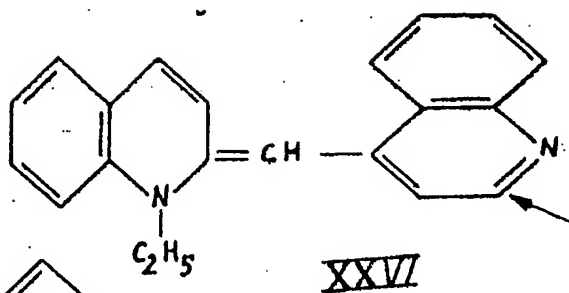
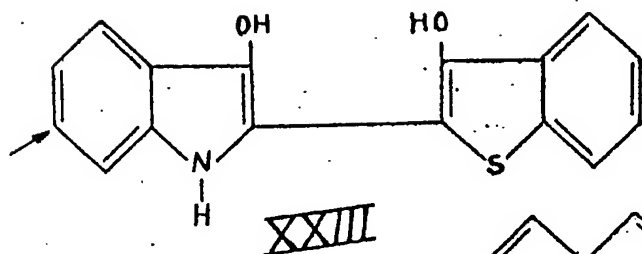
*I.*

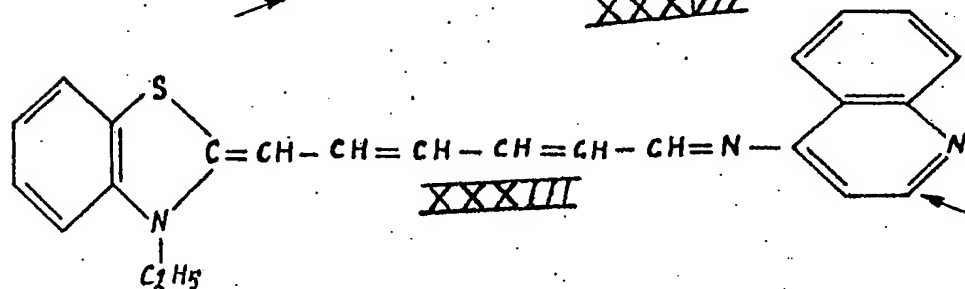
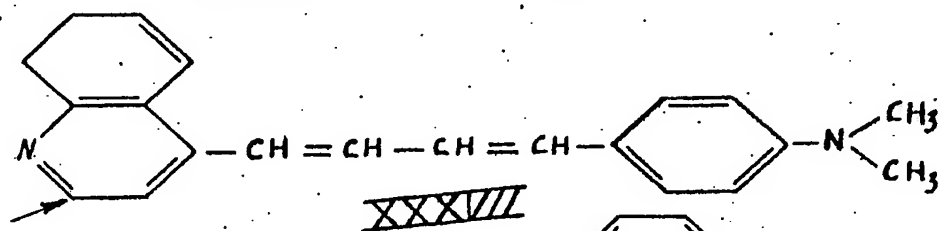
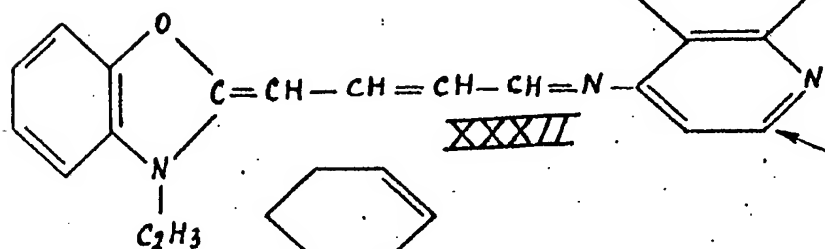
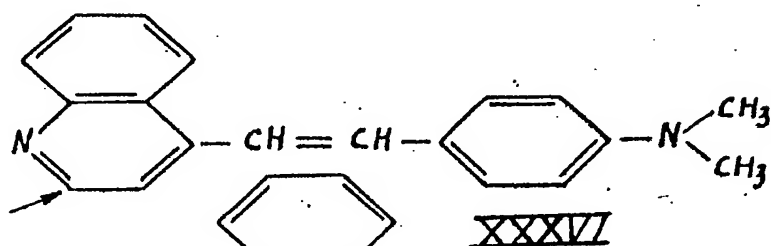
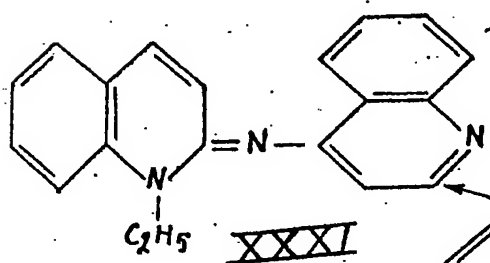
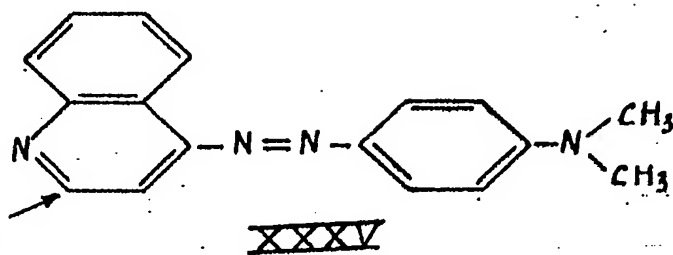
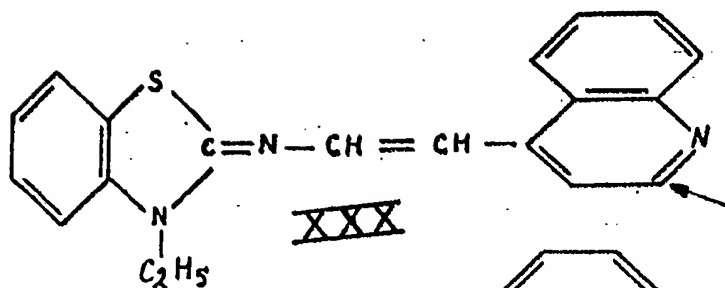
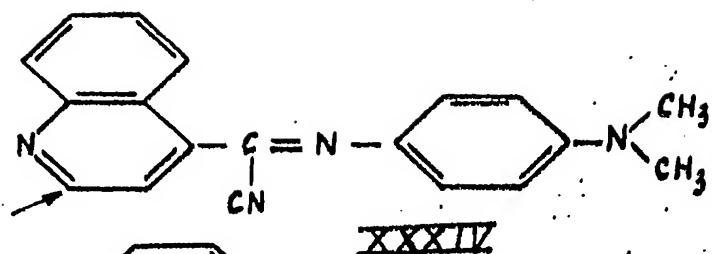


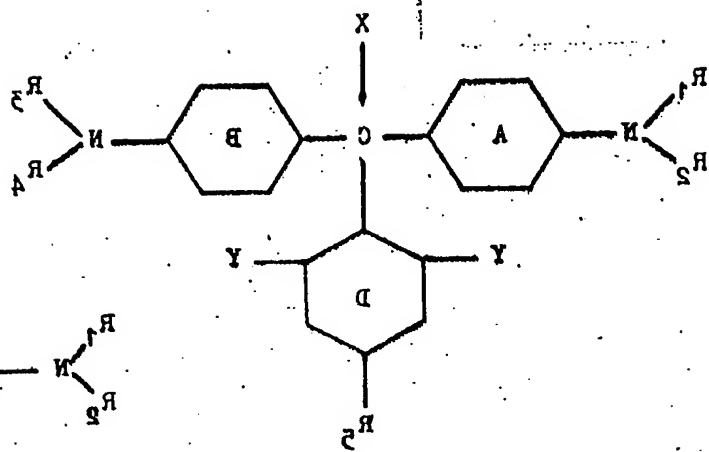




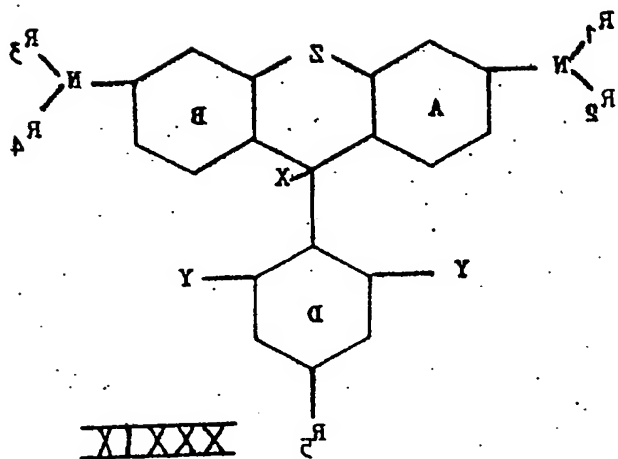




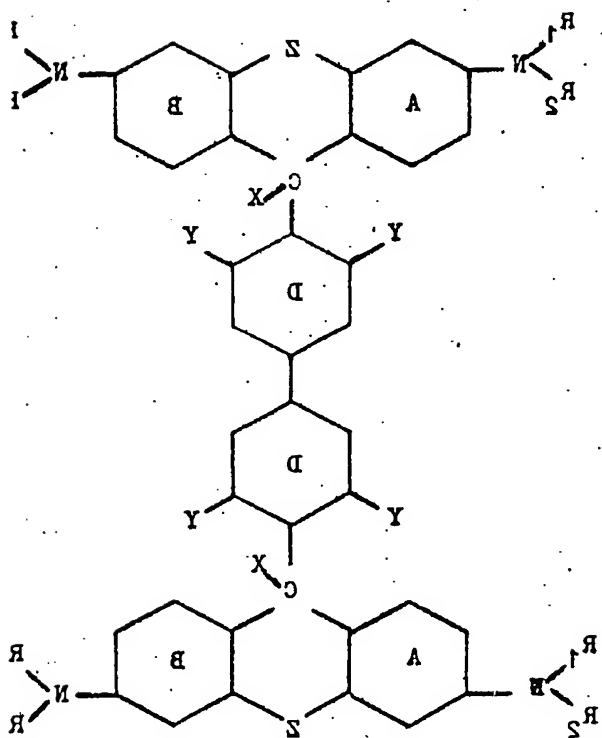




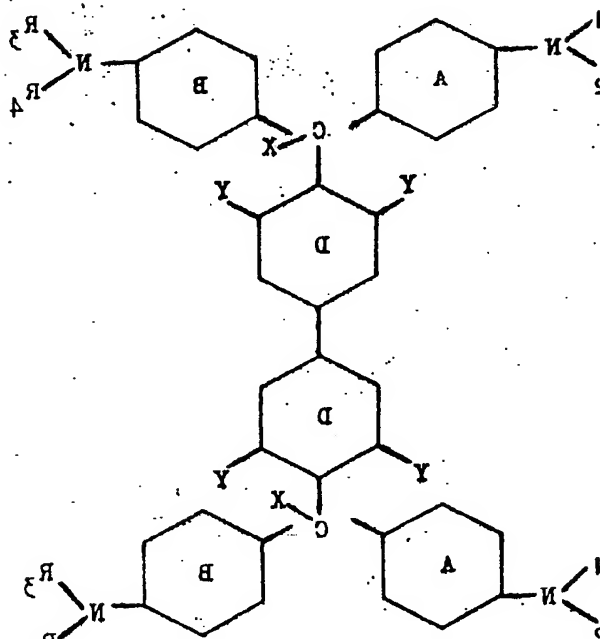
XXXVIII



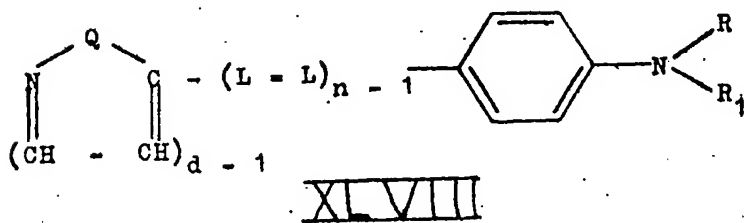
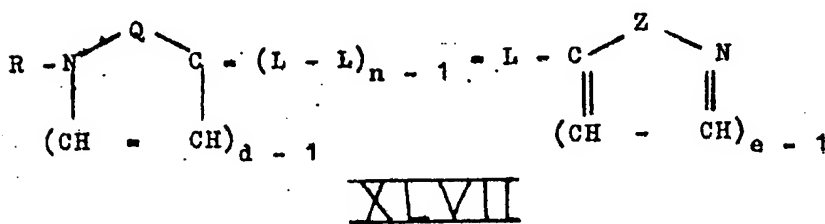
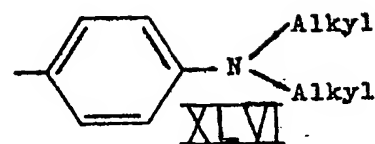
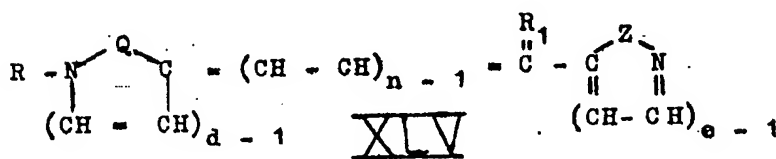
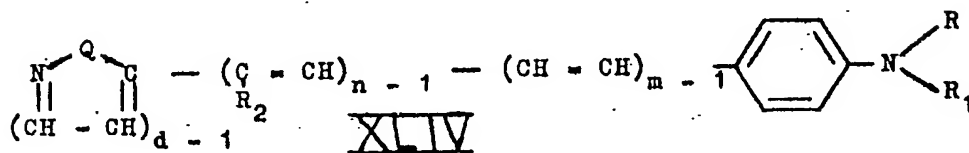
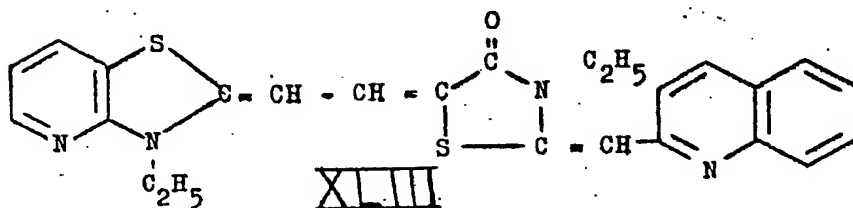
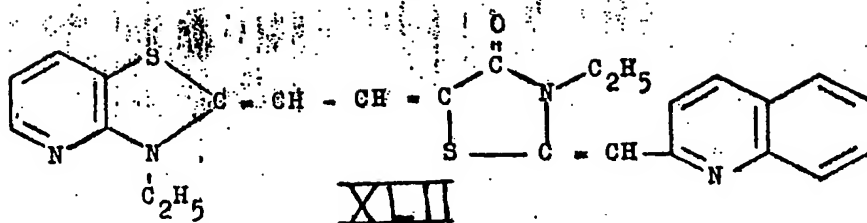
XXXIX



XL



XLI



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**